

УДК 544.47

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИКАТОРА (Li) НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ $\text{MoO}_3/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Р.П. Белоглазова, Д.Ю. Савенко, П.А. Румянцев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mr.vulture333@mail.ru

EFFECT OF ALKALINE MODIFIER (Li) ON ACIDIC PROPERTIES OF SUPPORTED $\text{MoO}_3/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS

R.P. Beloglazova, D.Yu. Savenko, P. A. Rumyantsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mr.vulture333@mail.ru

Abstract. *Li-promoted $\text{MoO}_3/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by the wet impregnation method. Zr modification of alumina-based support was carried out by impregnation and wet mixing methods. These catalysts were characterized by various techniques, such as low-temperature nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), temperature-programmed reduction (TPR), NH_3 pulse adsorption. It was found that the introduction of a lithium additive promotes an increase in the amount of absorbed H_2 and a decrease in the acidity of the catalysts.*

Введение. В настоящее время основными процессами получения легких алкенов, таких как пропилен, являются крекинг и каталитическое дегидрирование углеводородного сырья. Ввиду растущего спроса нефтехимического рынка на пропилен, активно ведутся исследования по поиску альтернативных способов его получения как целевого продукта. Одним из перспективных методов синтеза пропилена является реакция метатезиса этилена и транс-бутена-2, включающая обмен алкадиеновыми фрагментами в молекулах алкенов. Помимо целевой реакции имеют место побочные реакции олигомеризации и изомеризации [1].

В настоящее время среди изученных катализаторов реакций метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения, нанесенные на цеолиты, алюмооксидные, силикатные и другие носители [2]. Катализаторы на основе MoO_3 проявляют достаточно высокую активность, но быстро дезактивируются продуктами реакции (время работы составляет 15-20 ч) [3]. Кислотность поверхности оксидно-молибденового катализатора должна быть достаточно высокой, чтобы способствовать сорбции олефинов, однако высокая кислотность вызывает олигомеризацию адсорбированных молекул олефинов и, как следствие, приводит к блокированию активных центров катализатора и его последующей дезактивации. В связи с чем, актуальными являются исследования влияния кислотных свойств, а также природы кислотных центров оксидномолибденовых катализаторов на их каталитические свойства в реакции метатезиса олефинов.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния щелочного модификатора на кислотные свойства поверхности нанесенных $\text{MoO}_3/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Экспериментальная часть. Серия Мо-содержащих катализаторов была приготовлена методом пропитки по влагеомкости. Количество MoO_3 во всех образцах составляло 8 масс.% (2,5 атома Mo/nm^2). В качестве предшественника активного компонента использовали парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Вектон»). Для изменения кислотных свойств поверхности катализаторов образцы № 2, № 4 и № 6 были дополнительно промотированы Li в количестве $[n(\text{Li})/n(\text{Mo})=0,5 \text{ моль}]$ на стадии приготовления пропиточного раствора. Все приготовленные катализаторы были высушены при 80 °C и прокалены при 500 °C в течение 2 часов в потоке азота.

Фазовый и элементный состав приготовленных катализаторов был исследован методами рентгенофазового анализа РФА на дифрактометре Miniflex600 («Rigaku», Япония) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с использованием рентгеновского флуоресцентно-волнового дисперсионного спектрометра (XRF-1800, Shimadzu, Япония). Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота проводили при -196 °C на сорбционном анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Исследование окислительно-восстановительных свойств катализаторов и кислотных свойств поверхности синтезированных образцов проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem 2950 HP («Micromeritics», США) методами ТПВ H_2 и импульсной адсорбции аммиака. ТПВ проводили в диапазоне температур 25–700 °C в потоке газовой смеси, содержащей 10 об. % H_2 в Ar со скоростью потока 20 мл/мин и скоростью нагрева 10°/мин. Предварительно образцы подвергали окислению в температурно-программированном режиме в потоке воздуха со скоростью 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °/мин в диапазоне температур 25–550 °C. Образцы выдерживали при конечной температуре в течение 20 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 25 °/мин. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 110 °C в потоке газовой смеси, содержащей 10 об.% NH_3 в He со скоростью потока 20 мл/мин. Предварительно все образцы подвергались температурной обработке в атмосфере гелия (20 мл/мин) в диапазоне температур 25–550 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Результаты. В таблице 1 представлены обозначения синтезированных катализаторов, величины площади удельной поверхности, расчетное количество нанесенных компонентов и результаты элементного анализа. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что образцы представляют собой мезопористые материалы. Как видно из таблицы 1, наблюдается уменьшение удельной поверхности образцов относительно исходных носителей вследствие нанесения активного компонента. Методом РФА обнаружено присутствие только фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что может свидетельствовать о высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии нанесенного компонента. Как видно из таблицы 1, введение щелочного модификатора способствует увеличению количества поглощенного H_2 .

На рисунках 1 и 2 представлены соответственно спектры ТПВ и гистограмма кислотности образцов.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика образцов

Образец	Состав	S _{ВЕТ} , м ² /г	Zr, % масс.		Mo, % масс.		ммоль NH ₃ /г	ммоль H ₂ /г
			Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.		
№ 1(н)	Zr-Al ₂ O ₃	214	5	6,35	-	-	380,39	0,054
№ 2(н)	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	222	5	7,23	-	-		0,023
№ 1	MoO ₃ /[ZrO ₂ /Al ₂ O ₃]	181	4,42	5,15	8,7	12,53	408,35	0,508
№ 2	Li-MoO ₃ /[ZrO ₂ /Al ₂ O ₃]	198	4,47	5,2	7,8	9,64	374,75	0,583
№ 3	MoO ₃ /[Zr-Al ₂ O ₃]	173	4,43	5,14	8,5	11,11	456,51	0,533
№ 4	Li-MoO ₃ /[Zr-Al ₂ O ₃]	151	4,41	6,54	8,9	16,85	408,64	0,781
№ 5	MoO ₃ /Al ₂ O ₃		4,42	-	8,7	11,67	365,89	0,595
№ 6	Li-MoO ₃ /Al ₂ O ₃		4,42	-	8,6	12,92	322,44	0,663

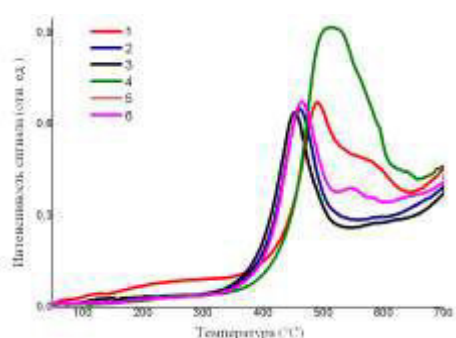


Рис. 1. Спектры ТПВ образцов

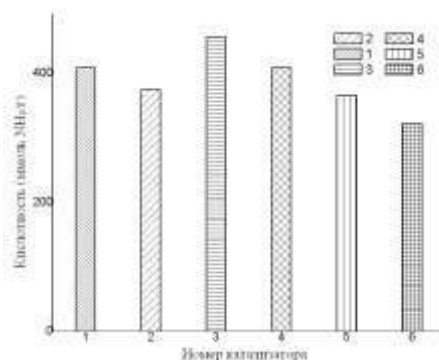


Рис. 2. Кислотные свойства поверхности катализаторов

Из рисунка 1 видно, что для исследуемых катализаторов наблюдается пик поглощения водорода в диапазоне температур 360-560 °С, который, согласно [4], характеризует процесс восстановления малых (практически аморфных), октаэдрически координированных Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺. Как видно из рисунка 2, введение щелочного модификатора способствует уменьшению общей кислотности поверхности синтезированных катализаторов (таблица 1).

Закключение. В настоящей работе были синтезированы нанесенные MoO₃/Zr-Al₂O₃ катализаторы и исследованы их физико-химические свойства. Установлено, что введение щелочного модификатора – Li способствует увеличению количества поглощенного H₂ и уменьшению кислотности катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang D. Li X., Liu S., Huang S., Zhu X., Chen F., Xie S., Xu L.. Metathesis of C 4 olefin over Mo-based heterogeneous catalysts: A novel route to propene and isopentene // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 439–440. – P.171–178.
2. Oikawa T., Ookoshi T., Tanaka T., Yamamoto T., Onaka M. A new heterogeneous olefin metathesis catalyst composed of rhenium oxide and mesoporous alumina // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – V. 74 – P. 93–103.
3. Liu S. Huang S., Xin W., Bai J., Xie S., Xu L. Metathesis of ethylene and butylene-2 to propylene with Moon H β -Al₂O₃ catalysts // Catalysis Today. – 2004. – V.93–95. – P.471–476.
4. Wang B., Dinga G., Shang Y. Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO₃/ γ -Al₂O₃ // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 431-432. – P. 144-150.